

ROYAUME DE BELGIQUE



SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

N° 507441

demande déposée le 28 novembre 1951 à 13 h. ;

brevet octroyé le 15 décembre 1951.

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, résidant à WILMINGTON
(E.U.A.).

PROCEDES ET COMPOSITIONS CHIMIQUES.

L'invention est relative à de nouveaux sols de silice et à des procédés pour leur préparation. Plus particulièrement, l'invention est relative à des sols qui sont stables, même concentrés jusqu'au delà de 35% SiO_2 , du fait qu'ils contiennent des particules de silice amorphe denses, non-agglomérées, sphériques et ayant un diamètre de 10 à 130 millimicrons, qu'ils sont substantiellement exempts de sels et qu'ils contiennent une quantité suffisante d'hydroxyde de métal alcalin pour donner un rapport molaire silice : alcali compris entre 130 : 1 et 500 : 1. L'invention a en outre pour objet des procédés de préparation de ces sols suivant lesquels on ajoute une quantité d'hydroxyde de métal alcalin suffisante à l'obtention du rapport désiré silice : alcali à un sol contenant des particules amorphes qui sont denses, non-agglomérées, sphériques et ont un diamètre de 10 à 130 millimicrons, le sol étant substantiellement exempt d'électrolytes.

Dans leur demande de brevet américain n° 65.536 du 15 Décembre 1948, Bechtold et Snyder montrent qu'on peut préparer des sols de silice stables contre la gélification si on chauffe un sol aqueux de particules de silice d'un diamètre inférieur à 10 millimicrons au delà de 60°C pour former une masse, on ajoute à cette masse un sol de silice contenant des particules de diamètre inférieur à 10 millimicrons, on continue l'addition et on chauffe jusqu'à ce qu'on ait ajouté à la masse au moins cinq fois autant de silice que ce qui existait au début. Les sols ainsi formés sont caractérisés en ce qu'il possèdent un rapport silice : alcali compris entre 60 : 1 et 130 : 1 et qu'ils sont stables à la gélification pendant des périodes de temps prolongées. L'utilité des sols est restreinte du fait qu'ils ne sont pas très compatibles avec des liquides organiques solubles dans l'eau tels que des alcools et cétones et par suite de cet autre fait que lorsque les sols sont congelés, la silice est précipitée sous une forme qui n'est pas aisément dispersée à nouveau.

Dans sa demande de brevet américain n°.97.090 du 3 Juin 1949, Wolter montre qu'on peut désioniser un sol tel que celui décrit par Bechthol et Snyder en traitant le sol par contacts successifs avec un échangeur de cations et un échangeur d'anions. Après une purification complète par ce procédé, le sol est relativement instable, particulièrement à de hautes concentrations, c'est-à-dire à des concentrations supérieures à environ 30% SiO₂. Comme Wolter le montre dans sa demande de brevet américain n°.138.933 du 16 Janvier 1950, on peut stabiliser le sol en y ajoutant une base azotée telle qu'une amine organique ou un hydroxyde d'ammonium quaternaire. Pour certains usages, la présence de petites quantités de ces bases est avantageuse, par exemple quand on désire une base volatile; pour d'autres usages du sol, toutefois, la présence d'une base azotée peut ne pas être désirable, et dans ces cas, aucun procédé n'est connu jusqu'à présent pour stabiliser un sol désionisé. En outre, quand on essaie de concentrer des sels stabilisés au moyen d'une base azotée volatile, le sol se gélifie plutôt rapidement quand on élimine la base volatile.

La présente invention a pour buts de préparer :

des sols de silice aqueux qui soient compatibles avec des liquides organiques solubles dans l'eau;

des sols de silice aqueux qui, après avoir été congelés en présence d'un alcool ou d'un autre liquide organique, puissent être facilement dispersés à nouveau;

des sols de silice qui puissent être rendus stables contre la gélification sans qu'il soit nécessaire qu'une base azotée soit présente;

des sols de silice stabilisés au moyen d'une base d'un métal alcalin, dans lesquels le rapport entre la silice et le métal alcalin est compris dans l'intervalle de 130 : 1 à 500 : 1, et qui contiennent plus de 30% de silice.

Un autre but de l'invention est de créer des procédés de préparation de ces sols.

Conformément à la présente invention, on réalise ces buts et d'autres encore au moyen de sols nouveaux qui contiennent des particules de silice amorphe denses, non-agglomérées, sphériques, ayant un diamètre de 10 à 130 microns, qui sont substantiellement exempts de sel et qui contiennent une quantité suffisante d'hydroxyde de métal alcalin pour donner un rapport silice : alcali compris entre 130 : 1 et 500 : 1, et qu'on obtient par des procédés de production de ces sols suivant lesquels on ajoute une quantité d'hydroxyde de métal alcalin suffisante à l'obtention du rapport désiré silice : alcali à un sol qui contient des particules de silice amorphe denses, non-agglomérées, sphériques, ayant un diamètre de 10 à 130 millicrons, le sol étant substantiellement exempt d'électrolytes.

Les particules de silice dans un sol conforme à l'invention sont amorphes, ne présentent aucun indice de cristallinité telle que déterminée par des procédés ordinaires de diffraction de rayons X. On reconnaît que les particules sont denses en mesurant leur aire superficielle sur un micrographe électronique et en comparant la valeur obtenue à l'aire superficielle déterminée par adsorption d'azote, une concordance très étroite indiquant que les particules sont substantiellement exemptes de pores dans lesquels l'azote puisse pénétrer. La nature non-agglomérée des particules de silice est mise en évidence par le fait que les sols ont une viscosité relative comprise entre 1,15 et 1,55, mesurée sur un sol à 10% de SiO₂ et au pH 10; des particules agglomérées accusent une viscosité relative plus élevée. On peut observer le caractère sphérique des particules, et leur dimension moyenne, au moyen d'un microscope électronique. Par exemple, on peut sécher et préparer de la manière habituelle, pour la mesure, un sol dilué contenant 0,25% de SiO₂ en poids, et au microscope électronique, on peut observer que les particules sont sphériques et séparées, et que les particules individuelles ont une dimension moyenne de 10 à 130 millimicrons.

La nature exempte de sels des sols se reconnaît à ce qu'ils ont une conductibilité spécifique inférieure à $(\frac{10.000}{R} + 30) \times 10^{-5} \text{ mho/cm}$,

formule où R représente le rapport molaire entre SiO_2 et l'oxyde de métal alcalin, la conductibilité étant mesurée à 28°C et 10% de SiO_2 en poids, par des procédés ordinaires. Le rapport molaire entre SiO_2 et l'oxyde de métal alcalin dans les sols est compris entre 130 : 1 et 500 : 1, déterminé par des procédés analytiques ordinaires tels que la titration par un acide.

Suivant les procédés de la présente invention, on prépare d'abord un sol de silice qui contient des particules de silice denses non-agglomérées ayant un diamètre moyen compris entre 10 et 130 millimicrons, observé au microscope électronique, le sol ayant une viscosité relative, mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, de 1,15 à 1,55 et une conductibilité spécifique inférieure à $4 \times 10^{-4} \text{ mho/cm}$ à 28°C et 10% SiO_2 . On ajoute alors à ce sol un hydroxyde de métal alcalin, tel que de l'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium. La quantité d'hydroxyde ajoutée est suffisante pour obtenir un rapport molaire silice : oxyde alcalin dans le sol compris entre 130 : 1 et 500 : 1.

On a trouvé que les sols de silice aqueux produits comme il vient d'être décrit, sont stables contre la gélification. Aux températures ordinaires de stockage, ils sont stables indéfiniment, et même à des températures aussi élevées que 95°C , ils sont stables pendant des périodes de temps étendues. Ils possèdent une meilleure compatibilité avec des alcools tels que l'éthanol, l'isopropanol et l'éthylène glycol, des cétones telles que l'acétone, des éthers tels que le butyl carbitol, des amines telles que l'éthanolamine et d'autres liquides organiques. Les sols qui contiennent une proportion relativement faible d'un liquide organique tel qu'un alcool résistent à la congélation aux basses températures, mais même si les sols sont congelés, la silice peut facilement être dispersée dans le milieu liquide après la liquéfaction.

On peut concentrer les sols aqueux à une teneur très élevée en silice par simple évaporation de l'eau. On peut préparer aisément des sols qui sont stables à la gélification pendant des périodes de temps étendues, contenant de la silice en proportions aussi élevées que 50% en poids ou davantage. Ces sols concentrés ont une viscosité étonnamment faible, et lorsque les particules sont comprises dans la gamme des plus petites dimensions, le trouble peut ne pas dépasser une légère opalescence. Comparativement aux gels de silice à haute concentration obtenables jusqu'à présent, les sols de la présente invention ont de notablement meilleures caractéristiques de formation de pellicules.

PROPRIETES DU SOL TRAITE.

Les sols de silice aqueux qu'on peut traiter par un procédé de la présente invention, possèdent certaines propriétés physiques et chimiques bien déterminées. Ces propriétés sont définies aux points de vue des dimensions, de la forme et de la densité des particules de silice et de l'inexistence d'agglomérations, ainsi que de la viscosité relative et de la conductibilité spécifique, comme décrit en détail ci-après.

Pour être utilisable dans un procédé de la présente invention, un sol doit contenir de la silice sous forme de particules denses, non-agglomérées ayant un diamètre moyen de 10 à 130 millimicrons. Dans une réalisation préférée de l'invention, la dimension moyenne des particules est comprise entre 13 et 60 millimicrons, et dans une réalisation particulière, donnant des résultats particulièrement avantageux, la dimension moyenne des particules est de 15 à 30.

Les dimensions des particules de silice et le fait qu'elles sont agglomérées ou non agglomérées, c'est-à-dire pratiquement séparées, peuvent être observés directement au microscope électronique. La limite de résolution du microscope électronique étant bien en dessous de la limite de 10 millimicrons des particules, il n'y a aucune difficulté à vérifier si les

particules ont les dimensions voulues. D'autre part, des sols préparés par de nombreux procédés ordinaires ne contiennent pratiquement aucune particule ayant les dimensions désirées, mais renferment des aggrégats de particules beaucoup plus petites, et il ne faut pas confondre ces aggrégats avec les particules séparées dont il est question ici. D'ordinaire, quand une proportion substantielle d'aggrégats de particules de ces dimensions inférieures sont présents, la viscosité relative est trop élevée, et le fait que ces particules ne conviennent pas est donc indiqué par une mesure de la viscosité relative décrite dans la suite.

10 Lors de la détermination des dimensions de particules de silice au microscope électronique, il se produit une certaine densification au cours de la préparation de l'échantillon. On la réduit au minimum en séchant l'échantillon à la température ordinaire, sous vide. Par conséquent, la dimension de particules de 10 à 130 millimicrons citée à laquelle on se réfère dans l'exposé de la présente invention, est la dimension de particules telle qu'on l'observe au microscope électronique sur un échantillon contenant à l'origine 0,25% de SiO_2 dans l'eau et séché à 25°C sous vide. Le procédé de comptage et de mesure des particules est décrit par Schaeffer et consorts dans le Journ.Phys. and Colloid Chem. 54 pp. 227-239 (Février 1950).

20 On peut déterminer l'uniformité de dimensions des particules de silice dans un sol par la mesure directe et le comptage sur un micrographe électronique préparé comme dit plus haut. Dans un sol préféré, conforme à l'invention, les particules de silice ont une dimension relativement uniforme et comme l'uniformité des dimensions ne se modifie pas sensiblement au cours des phases d'un procédé de l'invention, il est nécessaire, lors de la préparation de ce produit, de partir d'un sol contenant des particules relativement uniformes. L'uniformité doit être telle que moins de 80 pour cent des particules aient un diamètre moyen compris entre 0,5 et 1,7 fois le diamètre de particules correspondant à la moyenne arithmétique telle que déterminée au moyen de micrographes électroniques. Si, par exemple, le diamètre de la particule moyenne est de 60 millimicrons, 80% de la masse de silice présente se trouvent sous forme de particules ayant des diamètres compris entre 30 et 102 millimicrons.

35 La forme des particules de silice dans un sol à traiter doit être substantiellement sphérique, observée d'après un micrographe électronique. De même, si les particules sont substantiellement sphériques, le sol satisfait à l'équation de viscosité de Einstein pour des particules sphériques. La présence d'une proportion exagérée de particules en forme de baguettes ou autres formes non-sphéroïdales de particules fait que la viscosité relative est supérieure au maximum permis.

On peut déterminer la densité des particules de silice présentes en comparant leurs aires superficielles telles que calculées à partir de micrographes électroniques avec les aires de surface déterminées par adsorption d'azote. Sur un micrographe électronique convenablement préparé, il est possible de déterminer les diamètres de particules et, à partir de cette mesure, l'aire superficielle spécifique, c'est-à-dire l'aire de surface par gramme de silice peut être calculée en admettant que les particules soient substantiellement sphériques et que les sphères aient une surface extérieure lisse. On peut mesurer indépendamment l'aire superficielle spécifique par adsorption d'azote. Un procédé de ce genre est décrit dans un article intitulé "Un nouveau procédé de mesure de l'aire de surface de matières finement divisées et de détermination de dimensions de particules", par P.H. Emmett, dans le "Symposium de procédés nouveaux de détermination des dimensions de particules dans la gamme inférieure aux tamis", dans le Meeting du Printemps de l'A.S.T.M. qui s'est tenu à Washington le 4 Mars 1941.

Quand on évapore un sel à siccité pour des mesures de l'adsorption de l'azote sur les particules du sol, le pH est important, parce que si on évapore le sol à un pH basique, l'adsorption apparente d'azote est notablement inférieure à celle de particules provenant d'un sol évaporé à un pH acide, par exemple de 3 à 5. Par conséquent, lors de la préparation de

silice pour des déterminations d'aire superficielle, le sol doit d'abord être réglé à un pH d'environ 3,5 et il faut laisser l'eau s'évaporer à une température de 100°C ou moins.

Si l'aire superficielle spécifique déterminée par adsorption d'azote n'est pas substantiellement plus élevée, ne dépassant par exemple pas de plus de 25% l'aire de surface spécifique calculée d'après des micrographes électroniques, les particules sont denses et le sol convient à l'emploi dans un procédé de la présente invention. Si les particules de silice sont poreuses, elles seront pénétrées par de l'azote et l'adsorption d'azote est relativement élevée, et par conséquent, l'aire de surface spécifique mesurée par adsorption d'azote sera également élevée - beaucoup plus élevée que ce qu'on peut attendre en se basant sur l'observation directe des particules au moyen du microscope électronique. D'autre part, si l'aire de surface spécifique mesurée par adsorption d'azote n'est pas substantiellement supérieure à celle calculée d'après les micrographes électroniques, les particules sont telles qu'elles apparaissent d'après les micrographes électroniques, c'est-à-dire des sphères substantiellement lisses, discrètes, non-poreuses. Dans de nombreuses mesures effectuées sur des sols de la présente invention, la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote est environ 25% plus grande que la surface spécifique obtenue par le calcul à partir de micrographes électroniques, quand l'image du micrographe est nette et que les particules se distinguent clairement comme n'étant pas agglomérées.

La viscosité relative représente le rapport entre la viscosité d'une solution et la viscosité du solvant. Dans le cas actuel, la solution est le sol de silice, et le solvant est l'eau, qui peut contenir éventuellement un liquide organique. On mesure la viscosité à 25°C sur un sol ayant un pH de 10 et contenant 10% de SiO_2 en poids. Pour effectuer cette mesure, un sol exempt d'électrolyte doit être réglé au pH 10 par addition d'hydroxyde de sodium. On peut concentrer un sol contenant moins de 10% de SiO_2 jusqu'à 10% par évaporation de l'eau dans le vide à la température ordinaire et, pour la mesure, on peut diluer jusque 10% par de l'eau un sol plus concentré.

On peut effectuer les mesures de viscosité utilisées pour déterminer la viscosité relative suivant des procédés usuels pourvu qu'ils donnent une précision convenable. Des mesures effectuées, par exemple, au moyen d'une pipette capillaire, dans des conditions de température convenablement réglées, conviennent à cet effet.

La viscosité relative d'un sol traité conformément à un procédé de l'invention, doit être de 1,15 à 1,55, mesurée à 10% de SiO_2 . Des sols ayant une viscosité plus faible contiennent la silice sous forme de polymères à bas poids moléculaire susceptibles de se polymériser davantage au cours de l'opération ou après, en produisant la gélification. Des sols ayant une viscosité relative supérieure à 1,55 contiennent d'autre part, des particules de gel de silice ou des particules non-sphériques qui sont incompatibles avec la concentration des sols à hautes teneurs en silice.

Quand le sol à produire par un procédé de la présente invention, doit contenir plus qu'environ 40% de SiO_2 en poids et posséder une stabilité maximum contre la gélification, on préfère que la viscosité relative du sol auquel on ajoute l'alcali soit comprise entre 1,15 à 1,30, mesurée sur un sol à 10% de SiO_2 , parce que, dans ces conditions, il est particulièrement désirable d'éviter la présence de particules analogues à un gel et non-sphéroïdes.

La teneur ionique d'un sol à traiter conformément à la présente invention, doit être très basse. Dans le cas idéal, la teneur ionique doit consister uniquement en traces de cations ou d'anions, mais au point de vue pratique, on peut tolérer des quantités plus grandes, comme indiqué ci-après.

La conductibilité spécifique d'un sol de silice à traiter suivant la présente invention peut se déterminer suivant la pratique usuelle décrite par Glasstone, dans l'ouvrage "Textbook of Physical Chemistry", aux pages 874 et suivantes. On mesure la conductibilité spécifique à 28°C sur un sol qui contient 10% en poids de silice exprimée sous forme de SiO_2 . On peut diluer des sols plus concentrés par de l'eau distillée pour la mesure. La conductibilité spécifique d'un sol convenable ne doit pas dépasser environ 4×10^{-4} mho/cm.

Quand on désire que le sol final à produire suivant l'invention contienne plus qu'environ 40% de SiO_2 en poids et possède cependant une stabilité maximum, on préfère que le sol auquel on ajoute l'alcali ait une conductibilité spécifique considérablement inférieure à 4×10^{-4} mho/cm mesurée à 10% de SiO_2 , et elle ne doit pas dépasser environ 1×10^{-4} mho/cm. Si on désire concentrer le produit final au delà d'environ 45% de SiO_2 , la conductibilité spécifique ne doit pas dépasser environ 6×10^{-5} mho/cm.

Ayant établi les critères au moyen desquels on peut estimer qu'un sol convient, on décrira ci-après des procédés permettant de préparer des sols de silice en vue du traitement conformément à un procédé de la présente invention.

PREPARATION DU SOL A TRAITER

On peut préparer par différents procédés connus des sols de silice à bas poids moléculaire, et on peut ensuite transformer ces sols en sols contenant les particules séparées, denses, désirées ayant un diamètre de 10 à 130 millimicrons en formant les particules à partir de noyaux appropriés. On peut par exemple préparer le sol à bas poids moléculaire par neutralisation de silicate de sodium par de l'acide sulfurique et séparation du sel formé par dialyse. D'autres procédés comprennent l'hydrolyse d'esters de silicates, halogénures de silicium ou de sulfure de silicium, le traitement d'une solution de silicate de sodium par électro-osmose ou l'électrolyse d'une solution de silicate de sodium au moyen d'une anode de plomb et d'une cathode de mercure. Un procédé qu'on préfère particulièrement pour la préparation d'un sol de bas poids moléculaire est celui décrit dans le brevet américain Bird n° 2.244.325.

Suivant le brevet Bird, on fait passer une solution de silicate de métal alcalin tel que du silicate de sodium à travers une matière d'échange d'ions qui élimine la plus grande partie des ions métalliques et donne un sel de silice possédant un rapport élevé de silice au sodium. Ou bien, on peut éliminer la totalité des ions métalliques et dans ce cas, on peut ensuite régler le sol à un rapport désiré en ajoutant une quantité nécessaire de solution de silicate de sodium ou d'hydroxyde de sodium, en ayant soin de ne pas permettre au sol de rester longtemps dans la gamme de pH de 5 à 7 parce que, dans cette gamme, il est relativement instable. On remarque que l'effluent de l'échangeur d'ions consiste en un sol dans lequel la silice a un bas poids moléculaire.

On peut condenser la silice à bas poids moléculaire dans un quelconque des sols qui viennent d'être décrits, pour former des particules séparées, denses, d'un diamètre supérieur à 10 millimicrons, par des techniques décrites récemment, telles que celles décrites dans la demande de brevet américain n° 65.536 du 15 Décembre 1948 de Bechtold et Snyder. On peut préparer des sols de silice de particules denses préférés pour l'emploi suivant la présente invention, par des procédés tels que le chauffage d'un gel de silice, préparé par échange d'ions suivant le procédé du brevet Bird n° 2.244.325 et stabilisé par une petite quantité d'alcali, à une température supérieure à 60°C et addition de nouvelles quantités du même type de sol jusqu'à ce qu'on ait ajouté au moins cinq fois autant de silice à la quantité initialement présente. Le produit ainsi obtenu est stable contre la gélification au pH des procédés actuels et il contient des particules de silices séparées ayant un poids moléculaire, déterminé par dispersion de la lumière, de plus d'un demi-million. Les dimensions des particules dé-

passent environ 10 millimicrons et sont comprises, vers le haut, jusqu'à environ 130 millimicrons. Dans un sol particulier, les particules ont des dimensions qui sont étonnamment uniformes mais on peut faire varier les dimensions suivant les conditions de l'opération dans laquelle elles sont formées. Les sols ont une viscosité relative, mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, de 1,15, à 1,55.

La teneur en ions dans un sol préparé au moyen de produits industriels par un procédé tel que ceux qui viennent d'être décrits est suffisante pour que la conductibilité spécifique du sol soit supérieure à 4×10^{-4} mho/cm à 28°C et 10% SiO_2 et par conséquent, il est nécessaire de régler la teneur en ions avant de traiter le sol conformément au procédé de la présente invention. Les sols ont un rapport silice : oxyde alcalin compris entre 60 : 1 et 130 : 1. Il est nécessaire de réduire la teneur en cations, et bien qu'on puisse effectuer cette opération de différentes manières, telles que la dialyse du sol constitué, on préfère réduire la teneur en cations en faisant passer le sol à travers une résine d'échange de cations sous la forme d'hydrogène. On peut utiliser dans ce but un échangeur de cations insoluble quelconque, parmi lesquels les résines d'échangeurs carbonés sulfonés, ou de résines phénol formaldéhyde insolubles sulfonées ou sulfatées, ou une matière humique traitée par un acide ou d'autres échangeurs similaires, sont typiques. On peut utiliser du charbon, de la lignine ou de la poix sulfonés ou d'autres matières organiques humiques sulfonées insolubles. Il est encore préférable d'utiliser les résines insolubles préparées à partir de phénols telles que celles préparées à partir du phénol lui-même, de diphényol sulfone, de catéchol, ou de phénols existant dans la nature, comme on les trouve, par exemple, dans le quebracho, et un aldéhyde particulièrement la formaldéhyde, modifiées par l'introduction de groupes sulfoniques sur le noyau ou sur des groupes méthylène. Des échangeurs de cation stables sous leur forme hydrogène existent dans le commerce sous des marques de fabrique comme Amberlite, Ionex, Zéokarb, Nalcite, Ionac, etc.

L'échangeur doit être initialement sous la forme acide. Il est à remarquer que pour régénérer la forme acide d'un échangeur épuisé, des acides même modérément faibles suffisent souvent, particulièrement si l'acidité dérive d'acides carboxyliques ou même de groupes phénoliques.

On prépare généralement l'échangeur sous une forme granulée, qu'on débarrasse facilement des acides et sels solubles par lixiviation. Si l'échangeur est épuisé par l'usage, on peut le transformer rapidement sous la forme acide par lavage au moyen d'une solution d'un acide tel que l'acide chlorhydrique, sulfurique, formique, sulfamique, carboxylique ou analogue.

Une des résines d'échange de cations dont l'usage est préféré suivant la présente invention, consiste en un polymère d'hydrocarbure aromatique contenant des groupes d'acide sulfonique nucléaires, appelé Dowex 50 et du type général décrit dans le brevet américain D'Adelio n° 2.366.007 et qui est décrit entièrement quant à ses caractéristiques, propriétés et mode d'emploi général dans le "Journal of the American Chemical Society" de Novembre 1947, volume 69, n° 11, débutant à la page 2830.

Pour la commodité de la référence, on peut désigner des sols de silice appropriés dont on a enlevé en substance complètement les cations par échange d'ions comme on vient de le décrire, sous le nom de "sols désionisés en demi-cycle".

Des sols préparés suivant la demande de brevet Bechtold et Snyder mentionnée plus haut peuvent contenir différentes quantités d'anions tels que des sulfates, chlorures, carbonates et bicarbonates, ou analogues. En réglant soigneusement les opérations de manière à éviter la contamination par des anions, on peut maintenir la concentration en anions, et par conséquent la conductibilité spécifique, suffisamment basses pour que le sol puisse être traité par un procédé de la présente invention sans devoir régler davantage la teneur en anions. L'utilisation d'eau désionisée pour

la préparation de toutes les solutions, et la prévention soigneuse de la contamination par des acides du sol provenant de la régénération de la résine d'échange de cations, sont des expédients qu'on peut appliquer pour maintenir une faible teneur en anions. Toutefois, dans certaines circonstances, il n'est pas pratique d'observer ces précautions et on préfère par conséquent réduire si c'est nécessaire la teneur en anions en faisant passer le sol à travers un échangeur d'anions sous la forme basique.

Des échangeurs d'anion sont en général bien connus, et la composition des échangeurs d'anion et leur mode d'emploi sont décrits en détails dans la littérature. Des substances appropriées sont mentionnées, par exemple dans les brevets américains n° 2.438.230 et 2.422.054. On trouve une description d'échangeurs de cations et d'anions dans le numéro de mai 1945 de "Chemical Industries" dans un article intitulé "Ion exchange", par Sidney Sussman et Albert B. Mindler, aux pages 789 et suivantes.

Bien que l'un quelconque des échangeurs d'anions décrits donne satisfaction, les résines insolubles obtenues par la réaction de formaldéhyde avec une amine aromatique sont particulièrement utiles. Des produits de ce genre sont par exemple décrits dans le brevet américain n° 2.151.883 de Adams et Holmes. On signale par exemple le genre d'échangeur d'anions de métaphénylènediamineformaldéhyde dans le brevet américain Rysbar n° 2.438.230 cité plus haut. On peut également utiliser un échangeur d'anions du genre guanidine.

Comme pour les échangeurs de cations, la technique d'emploi est en général bien comprise et on peut utiliser les échangeurs d'anion des façons usuelles dans le métier. Il y a lieu de remarquer de nouveau qu'on utilise d'ordinaire un excès considérable d'échangeur d'anions et que la teneur en sulfates et chlorures est réduite à une valeur excessivement faible.

A l'aide du traitement par l'échangeur d'anions, la teneur en anions autres que OH tombe à une valeur excessivement faible et n'atteint pas au total plus qu'environ deux centièmes à trois centièmes pour cent.

On peut désigner un sol de silice traité à la fois par un échangeur de cations et un échangeur d'anions, comme "sol désionisé à cycle plein". La préparation de sols de ce genre fait l'objet de la demande de brevet américain n° 97.090 du 3 Juin 1949, de F.J. Wolter.

Le sol soumis à la désionisation telle que décrite ci-dessus, peut être relativement dilué et contenir aussi peu que quelques pour cents de SiO₂, mais on préfère particulièrement conduire l'opération d'échanges sur des sols relativement concentrés, c'est-à-dire ayant plus d'environ 20% de SiO₂. Un sol dont on a substantiellement éliminé les cations à une concentration élevée en silice, offre quelque tendance à la gélification, et on effectue de préférence le traitement d'un sol de ce genre conformément à un procédé de la présente invention, aussi rapidement que possible après la désionisation.

LE TRAITEMENT PAR UN HYDROXYDE DE METAL ALCALIN.

On peut préparer par un procédé décrit ci-dessus un sol de silice contenant des particules de silice amorphe qui sont denses non-agglomérées, sphériques et ont un diamètre de 10 à 130 millimicrons, sensiblement exemptes d'électrolytes. On décrira ci-après le traitement d'un sol de ce genre par un hydroxyde de métal alcalin conformément à un procédé de la présente invention.

L'hydroxyde de métal alcalin employé peut être l'hydroxyde de lithium, de sodium, de potassium, de rubidium ou de césium. Les hydroxydes de lithium, sodium et potassium sont particulièrement efficaces, et quand on désire que le sol ait une compatibilité maximum avec des substances organiques telles que des alcools, on préfère particulièrement ajouter de l'hydroxyde de lithium. On remarquera que la présente invention crée un procédé suivant lequel un cation de métal alcalin peut être substitué à un

autre dans un sol de silice. Ainsi, par le procédé de Bechtold et Snyder décrit plus haut, on peut préparer un sol de silice associé au sodium en quantités telles que le rapport $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ soit compris entre 60 : 1 et 130 : 1, et le présent procédé fournit un moyen de remplacer le sodium par des cations préférés tels que le lithium, à des rapports de 130 : 1 à 500 : 1.

On peut ajouter l'hydroxyde de métal alcalin sous forme de solide ou de solution, ce dernier mode d'addition étant préféré. On préfère également, bien que cela ne soit pas absolument nécessaire, ajouter la solution d'hydroxyde au sol de silice ou ajouter la solution d'hydroxyde et le sol de silice simultanément à une masse de liquide appropriée plutôt que d'ajouter le sol à la solution d'hydroxyde. On préfère également effectuer un mélange rapide de l'hydroxyde et du sol.

Il est bien entendu que l'addition d'un oxyde de métal alcalin ou d'un silicate de métal alcalin soluble équivaut à l'addition d'un hydroxyde de métal alcalin car aussitôt que l'oxyde ou le silicate vient en contact avec le sol de silice aqueux, il forme de l'hydroxyde. En outre, un procédé équivalent consiste à ajouter à un sol entièrement désionisé un sol qu'on a tout d'abord complètement désionisé puis qu'on a réglé à un rapport de silice : alcali faible en ajoutant par après une quantité relativement grande d'hydroxyde de métal alcalin.

La quantité d'hydroxyde de métal alcalin ou de son équivalent ajoutée à un gel de silice par un procédé de la présente invention doit être suffisante pour porter le rapport silice : alcali entre 130 : 1 et 500 : 1. Le rapport cité est le rapport molaire de silice, calculée comme SiO_2 , à l'hydroxyde de métal alcalin, calculé sur base de l'équivalent stoechiométrique d'oxyde de sodium.

Quand on a réglé le rapport du sol au moyen d'un hydroxyde de métal alcalin comme il vient d'être décrit, on peut avantageusement soumettre le sol à un traitement ultérieur. On peut, par exemple, concentrer le sol par évaporation d'eau. On peut effectuer l'évaporation à la pression ordinaire ou sous pression réduite, le choix étant dicté par des considérations économiques. Une caractéristique remarquable de la présente invention consiste en ce qu'on peut concentrer les sols à des concentrations très élevées en silice, la teneur en silice étant portée à des valeurs aussi élevées que 50% de SiO_2 ou plus sans produire de gélification. Pour des produits ayant les teneurs en silice les plus élevées, on préfère utiliser un sol qui contient un minimum d'anions et qui possède un rapport de silice : alcali compris entre 150 et 300, et plus particulièrement voisin de 200 environ.

Une autre caractéristique remarquable de la présente invention consiste en ce que les sols traités sont compatibles dans une mesure considérable avec des liquides organiques solubles dans l'eau. On peut ajouter le liquide organique directement au sol traité à une concentration faible ou élevée en silice. Il est de nouveau préférable, quand on veut ajouter des liquides organiques, que la teneur du sol en sels solubles soit minimum, bien qu'on constate une compatibilité organique substantielle même pour des sols contenant la quantité maximum de sels solubles permise dans un sol de la présente invention.

Le liquide organique soluble dans l'eau qu'on peut ajouter pour préparer un sol de la présente invention, peut être un alcool tel que l'éthanol, l'isopropanol ou l'éthylène glycol, une cétone telle que l'acétone ou le méthyl éthyl cétone, un éther tel que le butyl carbitol, une amine telle que l'éthanolamine ou la triméthylamine ou un autre liquide organique. L'addition de liquides organiques de ce genre confère aux sols une résistance à la congélation et rend la silice dispersible même après congélation.

LES NOUVEAUX SOLS DE SILICE PRODUITS.

Les sols de silice produits conformément aux procédés décrits plus haut, ont un caractère nouveau. Ce sont des sols de silice aqueux ayant un rapport silice : alcali de 130 : 1 à 500 : 1, une viscosité relative comprise entre 1,15 et 1,55 mesurée sur un sol à 10% de SiO_2 et au pH 10, et

une conductibilité spécifique inférieure à $\frac{(10.000 + 30)}{R} \times 10^{-5}$ mho/cm,

formule dans laquelle R représente le rapport molaire silice : oxyde de métal alcalin, et qui contiennent de la silice amorphe sous forme de particules denses, non-agglomérées, sphériques ayant un diamètre moyen des particules de 10 à 130 millimicrons.

Les sols peuvent avoir une teneur en silice comprise entre une quantité utile jusqu'à une teneur aussi élevée que 50% et davantage, les sols étant stables même à des concentrations depuis 35 jusqu'au delà de 50% de silice. Quand la teneur en silice dépasse 50%, le sol devient tout-à-fait visqueux et ne s'écoule pas facilement.

Les sols plus concentrés représentent une réalisation préférée de la présente invention. Les sols qui contiennent plus de 35% en poids de silice ont des avantages industriels substantiels sur des sols plus dilués, et ces avantages deviennent progressivement plus prononcés pour des teneurs en silice supérieures à 40 et 45%. Toutefois, pour obtenir la stabilité maximum des sols contre la gélification à des concentrations de 40% SiO_2 et plus, on préfère que la limite supérieure de la viscosité relative ne dépasse pas 1,30 et que la conductibilité spécifique ne dépasse pas $\frac{(10.000 + 6)}{R} \times 10^{-5}$ mho/cm formule où R représente le rapport molaire

SiO_2 : oxyde alcalin.

Les sols peuvent contenir un liquide organique soluble dans l'eau tel que décrit plus haut. La proportion de liquide organique peut avantageusement être comprise entre 1 et 50% en poids, basée sur la silice, 5 à 30% étant préférés.

Les sols sont utiles partout où l'on désire une silice intimement dispersée dans une phase liquide continue. Ils sont efficaces pour le traitement de textiles et de fibres textiles telles que le coton, la rayonne et la laine. On peut les utiliser au traitement de papier aux fins d'accroître la rigidité ou d'augmenter le contraste de papiers de photocopies. On peut les utiliser avantageusement au gonflement de cuir tanné tel que du cuir tanné au chrome.

En raison de leur excellente compatibilité organique, les sols sont particulièrement utiles comme agents d'addition à des peintures pour augmenter la résistance au lavage et à des cires, spécialement des émulsions de cires auto-polisseuses pour augmenter la résistance au glissement de l'enduit ainsi produit. Comparativement à des sols de silice contenant de plus grandes quantités d'électrolytes, ils possèdent des caractéristiques de formation de pellicules perfectionnées et sont par conséquent particulièrement aptes aux emplois dans lesquels une aptitude à la formation de pellicules est désirée.

E X E M P L E S.

L'invention sera mieux comprise en se référant aux exemples représentatifs suivants :

EXEMPLE 1.-

On prépare le sol utilisé dans cet exemple à partir d'un sol de silice existant dans le commerce, contenant des quantités relativement grandes d'électrolytes, indiquées à la fois par l'analyse chimique et les mesures de conductibilité. Ce produit se gélifie quand on y ajoute de l'alcool éthylique ou isopropylique, et par congélation, il se solidifie en une substance qui ne peut être dispersée à nouveau par chauffage. Dans le but de préparer les nouveaux sols de la présente invention, on traite le sol impur d'abord par un échangeur de cation sous la forme hydrogène, la Nalcite HCR, puis par la forme basique d'un échangeur d'anions, l'Amberlite IR4B. Cette dernière résine élimine des acides forts tels que les acides sulfurique et chlorhydrique, mais ne retient pas des acides faibles tels

que l'acide silicique. Le sol résultant consiste essentiellement en silice pure comme le montre l'analyse chimique typique donnée au Tableau I pour un sol purifié de cette façon.

TABLEAU I.

Analyse d'un sol purifié.

SiO ₂	28,73 %
Na	0,03 %
SO ₄	0,005 %
Cl	indécelable
Cendres sulfatées non siliceuses	0,12 %

Ce sol purifié est plus complètement caractérisé par ses propriétés suivantes :

TABLEAU II.

Propriétés du sol purifié.

pH	3,7
Conductibilité spécifique (mesurée à 10% SiO ₂)	6 x 10 ⁻⁵ mho/cm.
Viscosité relative (SiO ₂ = 10%; T=25°C; pH=10)	1,20
Densité (T = 25°C)	1,185 gr/cm ³
Trouble (1)	67 %
D _n (2)	16 millimicrons
S _n (3)	181 m ² /gr.
Compatibilité : excellente avec l'acétone, l'éthanol, la morpholine, la pyridine et le dioxane.	

(1) Le trouble est défini comme représentant la transmission en pourcents mesurée au spectrophotomètre de Beckmann, modèle DU, réglé à 400 millimicrons, en utilisant un trajet d'absorption de 1,00 cm.

(2) D_n est défini comme représentant le diamètre moyen des particules en millimicrons, basé sur une mesure faite au hasard sur plus de 300 particules sur un micrographe électronique des particules de sol.

(3) S_n est l'aire superficielle réelle par gramme, mesurée par adsorption d'azote, de la poudre sèche obtenue en laissant s'évaporer lentement une portion de sol à la température ordinaire.

Ce sol purifié est instable au chauffage et à la congélation, mais on le transforme suivant des procédés de la présente invention, en produits stables et utiles, comme suit :

On mélange 1200 parties de sol purifié à 58 parties d'hydroxyde de lithium 1 N pour obtenir un sol ayant un rapport molaire de SiO₂ : Li₂O de 200 : 1, et on concentre la matière obtenue jusqu'à ce que la teneur en silice atteigne 40%. On ajoute alors 24 parties d'alcool isopropylique, et le sol de silice perfectionné se révèle. Il présente une compatibilité excellente avec l'acétone, l'alcool, la pyridine et la morpholine, et on peut le mélanger à des nombreux polymères organiques solubles dans l'eau tels que l'alcool polyvinylique, la gélatine et certains dérivés de cellulose pour former des substances uniques. Le sol est résistant à la congélation et ne s'épaissit ou ne se gélifie pas à la suite d'un stockage prolongé à des températures élevées. La conductibilité spécifique de la substance est de 4,2 x 10⁻⁴ mho/cm, mesurée à 28°C et 10% SiO₂.

EXEMPLE 2.-

On mélange 890 parties d'un gel purifié préparé comme décrit dans l'exemple 1, avec 17 ml de solution aqueuse Normale d'hydroxyde de sodium pour obtenir un sol ayant un rapport molaire $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 500. Le sol obtenu a un pH de 8,2 et on peut le concentrer à une teneur en silice de 44% simplement en éliminant par ébullition la quantité d'eau nécessaire en agitant rapidement. Le sol obtenu à teneur élevée en silice est fortement visqueux aux températures ordinaires, mais devient très fluide quand on le chauffe à environ 80°C. Le sol concentré est stable à la gélification après un stockage d'un mois à 95°C et sa viscosité ne se modifie pas pendant plusieurs mois de stockage aux températures ordinaires. La conductibilité spécifique du sol, mesurée à 28°C et à une teneur en silice de 10% est de $2,5 \times 10^{-4}$ mho/cm.

Ce sol de silice fortement concentré est compatible avec de nombreux solvants organiques miscibles à l'eau tels que l'acétone, l'alcool, l'éthylène glycol et le dioxane, et peut être rendu résistant à la congélation en y ajoutant 21 parties d'alcool éthylique.

EXEMPLE 3.-

On modifie une autre portion de 890 parties d'un sol purifié, préparé comme dans l'exemple 1 et caractérisé suivant les Tableaux I et II de cet exemple, au moyen d'une quantité de solution aqueuse 1 N d'hydroxyde de sodium suffisante pour modifier le pH du sol à une valeur de 9,5. Ceci correspond à un rapport molaire $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 150. On concentre alors le sol stabilisé en éliminant de l'eau par ébullition en agitant fortement jusqu'à ce que la teneur en silice atteigne une valeur de 46%. Le sol obtenu est relativement clair, ne possède qu'un léger aspect opalescent, et est stable à la gélification après un stockage de plusieurs mois à 95°C. La conductibilité spécifique de ce sol, mesurée à 28°C et pour une teneur en silice de 10% est de $4,8 \times 10^{-4}$ mho/cm. Quand on dilue le sol concentré à une teneur en silice de 10%, sa viscosité relative mesurée suivant les prescriptions, est de 1,20.

Les propriétés de ce sol sont essentiellement les mêmes que celles des sols précédemment décrits dans les exemples 1 et 2.

R E V E N D I C A T I O N S .

1.- Procédé de préparation d'un sol de silice stable, caractérisé en ce qu'on ajoute un hydroxyde de métal alcalin à un sol de silice qui contient des particules de silice amorphe denses, non-agglomérées, sphériques et ayant un diamètre moyen de 10 à 130 millimicrons, le sol ayant une viscosité relative, mesurée à une teneur de 10% en SiO_2 et au pH 10, de 1,15 à 1,55 et une conductibilité spécifique, mesurée à une teneur en SiO_2 de 10% et à 28°C, inférieure à 4×10^{-4} mho/cm, la quantité d'hydroxyde alcalin étant suffisante pour porter le rapport molaire de silice : oxyde de métal alcalin entre 130 : 1 et 500 : 1.

2.- Procédé de préparation d'un sol de silice stable, caractérisé en ce qu'on ajoute de l'hydroxyde de lithium à un sol de silice contenant des particules de silice amorphe denses, non-agglomérées, sphériques, et ayant un diamètre de 10 à 130 millimicrons, le sol ayant une viscosité relative, mesurée à 10% de SiO_2 et à 28°C, inférieure à 4×10^{-4} mho/cm, la quantité d'hydroxyde ajoutée étant suffisante pour porter le rapport molaire silice : oxyde de lithium entre 130 : 1 et 500 : 1.

3.- Procédé de préparation d'un sol de silice stable, caractérisé en ce qu'on ajoute de l'hydroxyde de sodium à un sol de silice contenant des particules de silice amorphe denses, non-agglomérées, sphériques, et ayant un diamètre moyen de 10 à 130 millimicrons, le sol ayant une viscosité relative, mesurée à une teneur en SiO_2 de 10% et à un pH 10, de 1,15 à 1,55 et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C, de

moins de 4×10^{-4} mho/cm, la quantité d'hydroxyde ajoutée étant suffisante pour porter le rapport molaire silice : oxyde de sodium entre 130 : 1 et 500 : 1.

4.- Procédé de préparation d'un sol de silice stable, caractérisé en ce qu'on ajoute un hydroxyde de métal alcalin à un sol de silice contenant des particules de silice amorphe, denses, non-agglomérées, sphériques, et ayant un diamètre moyen de 10 à 130 millimicrons, le sol ayant une viscosité relative, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C, inférieure à 4×10^{-4} mho/cm, la quantité d'hydroxyde ajoutée étant suffisante pour porter le rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin entre 130:1 et 500:1, et en ce qu'on concentre le sol à une teneur en silice supérieure à 35% en poids.

5.- Procédé de préparation d'un sol de silice stable, caractérisé en ce qu'on ajoute un hydroxyde de métal alcalin à un sol de silice contenant des particules de silice amorphe denses, non-agglomérées, sphériques, et ayant un diamètre moyen de 10 à 130 millimicrons, le sol ayant une viscosité relative, mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, de 1,15 à 1,30 et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C inférieure à 1×10^{-4} mho/cm, la quantité d'hydroxyde ajoutée étant suffisante pour porter le rapport molaire de silice:oxyde de métal alcalin entre 130:1 et 500:1, et en ce qu'on concentre le sol à une teneur en silice supérieure à 40% en poids.

6.- Procédé de préparation d'un sol de silice stable, caractérisé en ce qu'on ajoute un hydroxyde de métal alcalin à un sol de silice contenant des particules de silice amorphe denses, non-agglomérées, sphériques, ayant un diamètre moyen compris entre 13 et 60 millimicrons, le sol ayant une viscosité relative, mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, de 1,15 à 1,30 et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C, inférieure à 1×10^{-4} mho/cm, la quantité d'hydroxyde étant suffisante pour régler le rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin entre 130:1 et 500:1 et en ce qu'on concentre le sol à une teneur en silice supérieure à 40% en poids.

7.- Procédé de préparation d'un sol de silice stable, caractérisé en ce qu'on ajoute un hydroxyde de métal alcalin à un sol de silice contenant des particules de silice amorphe denses, non-agglomérées, sphériques et ayant un diamètre moyen de 10 à 130 millimicrons, le sol ayant une viscosité relative, mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, de 1,15 à 1,30 et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C, inférieure à 6×10^{-5} mho/cm, la quantité d'hydroxyde ajoutée étant suffisante pour porter le rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin entre 130:1 et 500:1, et en ce qu'on concentre le gel à une teneur en silice supérieure à 45% en poids.

8.- Procédé de préparation d'un sol de silice stable, caractérisé en ce qu'on ajoute un hydroxyde de métal alcalin à un sol de silice contenant des particules de silice amorphe denses, non-agglomérées, sphériques et ayant un diamètre moyen de 15 à 30 millimicrons, le sol ayant une viscosité relative, mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10 de 1,15 à 1,30 et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% SiO_2 et 28°C, inférieure à 6×10^{-5} mho/cm, la quantité d'hydroxyde ajoutée étant suffisante pour porter le rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin entre 130:1 et 500:1, et en ce qu'on concentre le sol à une teneur en silice supérieure à 45% en poids.

9.- Procédé de préparation d'un sol de silice stable, caractérisé en ce qu'on ajoute un hydroxyde de métal alcalin à un sol de silice contenant des particules de silice amorphe denses, non-agglomérées, sphériques et ayant un diamètre moyen de 10 à 130 millimicrons, et une uniformité de dimension telle que 80% au moins des particules ont un diamètre moyen de 0,5 à 1,7 fois le diamètre de particule correspondant à la moyenne arithmétique, le sol ayant une viscosité relative, mesurée à 10% SiO_2 et au pH 10, de 1,15 à 1,55 et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C, inférieure à 4×10^{-4} mho/cm, la quantité d'hydroxyde ajoutée étant

suffisante pour porter le rapport molaire de silice:oxyde de métal alcalin entre 130:1 et 500:1.

10.- Procédé de préparation d'un sol de silice stable, caractérisé en ce qu'on traite par un échangeur de cations et un échangeur d'anions un sol de silice contenant des particules de silice amorphe denses, non-agglomérées, sphériques et ayant un diamètre moyen de 10 à 130 millimicrons, le sol ayant une viscosité relative, mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, de 1,15 à 1,55 et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C supérieure à 4×10^{-4} mho/cm, on continue le traitement d'échange d'ions jusqu'à ce que la conductibilité spécifique soit inférieure à 4×10^{-4} mho/cm. mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C, puis on ajoute au sol un hydroxyde de métal alcalin, la quantité d'hydroxyde ajoutée étant suffisante pour porter le rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin entre 130:1 et 500:1.

11.- Procédé de préparation d'un sol de silice stable, caractérisé en ce qu'on ajoute un hydroxyde de métal alcalin à un sol de silice contenant des particules de silice amorphe denses, non-agglomérées, sphériques et ayant un diamètre moyen de 10 à 130 millimicrons, le sol ayant une viscosité relative, mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, de 1,15 à 1,55 et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C, inférieure à 4×10^{-4} mho/cm, la quantité d'hydroxyde ajoutée étant suffisante pour porter le rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin entre 130:1 et 500:1, et on ajoute au sol obtenu un liquide organique soluble dans l'eau.

12.- Sol de silice aqueux caractérisé en ce qu'il possède un rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin compris entre 130:1 et 500:1, une viscosité relative comprise entre 1,15 et 1,55 mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, et une conductibilité spécifique mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C, inférieure à $\left(\frac{10.000}{R} + 30\right) \times 10^{-5}$ mho/cm, formule où R représente le rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin, et en ce qu'il contient de la silice amorphe sous forme de particules denses, non-agglomérées, sphériques, ayant un diamètre moyen de particules de 10 à 130 millimicrons.

13.- Sol de silice aqueux caractérisé en ce qu'il possède un rapport molaire de silice : oxyde de lithium compris entre 130:1 et 500:1, une viscosité relative comprise entre 1,15 et 1,55 mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C inférieure à $\left(\frac{10.000}{R} + 30\right) \times 10^{-5}$ mho/cm, formule où R représente le rapport molaire silice:oxyde de lithium, et en ce qu'il contient de la silice amorphe sous forme de particules denses, non-agglomérées, sphériques ayant un diamètre moyen de particules de 10 à 130 millimicrons.

14.- Sol de silice aqueux caractérisé en ce qu'il possède un rapport molaire silice:oxyde de sodium compris entre 130:1 et 500:1, une viscosité relative de 1,15 à 1,55 mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C, inférieure à $\left(\frac{10.000}{R} + 30\right) \times 10^{-5}$ mho/cm, formule où R représente le rapport molaire silice:oxyde de sodium, et en ce qu'il contient de la silice amorphe sous forme de particules denses, non-agglomérées, sphériques ayant un diamètre moyen de particule de 10 à 130 millimicrons.

15/- Sol de silice aqueux caractérisé en ce qu'il possède un rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin compris entre 130:1 et 500:1, une viscosité relative de 1,15 à 1,55 mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% SiO_2 et 28°C inférieure à $\left(\frac{10.000}{R} + 30\right) \times 10^{-5}$ mho/cm, formule où R représente le rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin, et en ce qu'il contient de la silice amorphe sous forme de particules denses, non-agglomérées, sphériques ayant un diamètre moyen de particule de 10 à 130 millimicrons, à une concentration supérieure à 35% de SiO_2 en poids.

16.- Sol de silice aqueux caractérisé en ce qu'il possède un rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin compris entre 130:1 et 500:1, une viscosité relative de 1,15 à 1,55 mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C, inférieure à $(\frac{10.000}{R} + 30) \times 10^{-5}$ mho/cm formule où R représente le rapport molaire

re silice:oxyde de métal alcalin, et en ce qu'il contient de la silice amorphe sous forme de particules denses, non-agglomérées, sphériques ayant un diamètre moyen de particules de 10 à 130 millimicrons, l'uniformité de dimensions étant telle que 80% au moins des particules ont un diamètre moyen compris entre 0,5 et 1,7 fois le diamètre de particule correspondant à la moyenne arithmétique.

17.- Sol de silice aqueux caractérisé en ce qu'il possède un rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin compris entre 150:1 et 300:1, une viscosité relative de 1,15 à 1,55 mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C, inférieure à $(\frac{10.000}{R} + 30) \times 10^{-5}$ mho/cm, formule où R représente le rapport molaire

silice:oxyde de métal alcalin, et en ce qu'il contient de la silice amorphe sous forme de particules denses, non-agglomérées, sphériques ayant un diamètre moyen de particule de 10 à 130 millimicrons.

18.- Sol de silice aqueux caractérisé en ce qu'il possède un rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin compris entre 130:1 et 500:1, une viscosité relative comprise entre 1,15 et 1,30 mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10 et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et à 28°C, inférieure à $(\frac{10.000}{R} + 6) \times 10^{-5}$ mho/cm, formule où R est le rapport molaire

re silice:oxyde de métal alcalin, et en ce qu'il contient de la silice amorphe sous forme de particules denses, non-agglomérées, sphériques, ayant un diamètre moyen de particule de 13 à 60 millimicrons, à une concentration supérieure à 40% de SiO_2 en poids.

19.- Sol de silice aqueux caractérisé en ce qu'il possède un rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin compris entre 130:1 et 500:1, une viscosité relative comprise entre 1,15 et 1,40 mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C, inférieure à $(\frac{10.000}{R} + 6) \times 10^{-5}$ mho/cm, formule où R représente le rap-

port molaire silice : oxyde de métal alcalin, et en ce qu'il contient de la silice amorphe sous forme de particules denses, non-agglomérées, sphériques ayant un diamètre moyen de particules de 15 à 30 millimicrons, à une concentration supérieure à 45% de SiO_2 en poids.

20.- Sol de silice aqueux caractérisé en ce qu'il possède un rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin compris entre 130:1 et 500:1, une viscosité relative de 1,15 à 1,55 mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, et une conductibilité spécifique inférieure à $(\frac{10.000}{R} + 30) \times 10^{-5}$ mho/cm,

formule où R représente le rapport molaire SiO_2 :oxyde de métal alcalin, et en ce qu'il contient de la silice amorphe sous forme de particules sphériques denses, non-agglomérées, sphériques, ayant un diamètre moyen de particule de 10 à 130 millimicrons, et en ce qu'il contient également un liquide organique soluble dans l'eau.

21.- Sol de silice aqueux caractérisé en ce qu'il possède un rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin compris entre 130:1 et 500:1, une viscosité relative comprise entre 1,15 et 1,55 mesurée à 10% de SiO_2 et, au pH 10, et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C inférieure à $(\frac{10.000}{R} + 30) \times 10^{-5}$ mho/cm, formule où R représente le rapport

silice:oxyde de métal alcalin, et en ce qu'il contient de la silice amorphe sous forme de particules denses, non-agglomérées, sphériques, ayant un diamètre moyen de particule de 10 à 130 millimicrons, et en ce qu'il contient

également un alcool soluble dans l'eau.

- 22.- Sol de silice aqueux caractérisé en ce qu'il possède un rapport molaire silice:oxyde de métal alcalin compris entre 130:1 et 500:1, une viscosité relative comprise entre 1,15 et 1,55 mesurée à 10% de SiO_2 et au pH 10, et une conductibilité spécifique, mesurée à 10% de SiO_2 et 28°C , inférieure à $(\frac{10.000}{R} + 30) \times 10^{-5}$ mho/cm, formule où R représente le rapport silice:oxyde de métal alcalin, et en ce qu'il contient de la silice amorphe sous forme de particules denses, non-agglomérées, sphériques ayant un diamètre moyen de particule de 10 à 130 millimicrons, à une concentration de plus de 35% de SiO_2 en poids, et contenant également un alcool organique soluble dans l'eau.
- 5
- 10

23.- Les procédés, compositions et autres particularités nouvelles, en substance comme décrit ci-dessus.

P.Pon. E.I. DU PONT DE NEMOURS AND
COMPANY.

Mandataire : Office KIRKPATRICK
H. & C. PLUCKER Succrs.